



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets⁴ : C07C 93/193, 103/70		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 89/07588 (43) Date de publication internationale: 24 août 1989 (24.08.89)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR89/00036 (22) Date de dépôt international: 2 février 1989 (02.02.89)		(74) Mandataire: DUBOST, Thierry; Norsolor, Service Propriété Industrielle, B.P. No. 57, F-62670 Mazingarbe (FR).	
(31) Numéro de la demande prioritaire: 88/01635 (32) Date de priorité: 11 février 1988 (11.02.88) (33) Pays de priorité: FR		(81) Etats désignés: JP, US. Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>	
(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): NOR-SOLOR [FR/FR]; Tour Aurore, Place des Reflets, F-92080 Paris-La Défense Cedex 5 (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): LACROIX, Christian [FR/FR]; 11, rue de l'Eglise, Forkling, F-57600 Forbach (FR). HESS, Raymond [FR/FR]; 21, rue Lepinseck, F-57600 Forbach (FR).			

(54) Title: QUATERNIZATION PROCESS**(54) Titre:** PROCEDE DE QUATERNISATION**(57) Abstract**

Process for preparing aqueous solutions of unsaturated quaternary ammonium salts in accordance with formula $H_2C = C(R_3)-C(O)-A-R_4-N^+(R_1)(R_2)(R)$, X^- from at least one (meth)acrylic monomer (II) having the formula $H_2C = C(R_3)-C(O)-A-R_4-N(R_1)(R_2)$ and from at least one quaternizing agent (III) having formula RX, in the presence of at least one polymerization inhibitor. Said process is characterized in that the reaction is performed at a temperature between 10°C and 80°C, in that (a) in a first stage all or part of the quaternizing agent (3) required for the reaction is introduced in the reactor, said agent (2) being in a liquid state in the reaction conditions, (b) at least one (meth)acrylic monomer (II) is added, and (c) as soon as between 0 and 30 % of the stoichiometry of the (meth)acrylic monomer(s) has been introduced in the reactor, the remainder of the quaternizing agent (III) is added continuously and simultaneously, the remainder of the (meth)acrylic monomers and water until the desired concentration of unsaturated quaternary ammonium salts (I) is obtained, (d) and in the event that the quaternizing agent (III) is in the gaseous state at the reaction temperature, the reaction is effected in the presence of oxygen and a pressure is imposed so that the quaternizing agent is in the liquid state, and at the end of the reaction, the pressure is progressively reduced to atmospheric pressure, and simultaneously a ratio is established between the total gas volume flow at the output of the reactor and the volume flow of the oxygen introduced in the reactor, said ratio being less than 100.

(57) Abrégé L'invention a pour objet un procédé de préparation de solutions aqueuses de sels insaturés d'ammonium quaternaire répondant à la formule suivante: $H_2C=C(R_3)-C(O)-A-R_4-N^+(R_1)(R_2)(R)$, X⁻ à partir d'au moins un monomère (méth)acrylique (II) de formule $H_2C=C(R_3)-C(O)-A-R_4-N(R_1)(R_2)$ et d'au moins un agent quaternisant (III) de formule RX, en présence d'au moins un inhibiteur de polymérisation. Ce procédé est caractérisé en ce que la réaction est effectuée à une température comprise entre 10°C et 80°C, en ce que, (a) dans une première étape, on introduit dans le réacteur la totalité ou une partie de l'agent quaternisant (III) nécessaire à la réaction, cet agent (II) étant à l'état liquide dans les conditions de la réaction (B), ensuite, on ajoute au moins un monomère (méth)acrylique (II), et (c) dès que 0 à 30 % de la stœchiométrie du ou des monomères (méth)acryliques ont été introduits dans le réacteur, on ajoute en continu et simultanément le reste d'agent quaternisant (III), le reste de monomères (méth)acryliques et l'eau jusqu'à l'obtention de la concentration souhaitée de sels insaturés d'ammonium quaternaire (I), (d) et, dans le cas où l'agent quaternisant (III) est à l'état gazeux à la température de réaction, la réaction est effectuée en présence d'oxygène et on impose une pression de manière à ce que l'agent quaternisant soit à l'état liquide, et, en fin de réaction, on diminue progressivement la pression jusqu'à la pression atmosphérique et simultanément on impose un rapport en débit volumétrique de gaz total à la sortie du réacteur sur le débit volumétrique d'oxygène introduit dans le réacteur inférieur à 100.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	FR	France	ML	Mali
AU	Australie	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BB	Barbade	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BE	Belgique	HU	Hongrie	NL	Pays-Bas
BG	Bulgarie	IT	Italie	NO	Norvège
BJ	Bénin	JP	Japon	RO	Roumanie
BR	Brésil	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République Centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	LI	Liechtenstein	SN	Sénégal
CH	Suisse	LK	Sri Lanka	SU	Union soviétique
CM	Cameroun	LU	Luxembourg	TD	Tchad
DE	Allemagne, République fédérale d'	MC	Monaco	TG	Togo
DK	Danemark	MG	Madagascar	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande				

- 1 -

PROCEDE DE QUATERNISATION

1 La présente invention a pour objet un procédé de préparation de solutions aqueuses de sels insaturés d'ammonium quaternaire répondant à la formule (I) suivante :



5 dans laquelle :

- A est un atome d'oxygène ou un group^e NH,
- R₃ est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,
- R₄ est un radical alkyle, linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone,
- 10 - R₁, R₂ et R, différents ou identiques, sont un radical alkyle ou un radical aryle,
- X est choisi parmi Cl, Br, I, CH₃ - CO₃, ou CH₃ - SO₄.

Il est connu et décrit dans la demande européenne 250 325 un procédé de préparation de solutions aqueuses de sels insaturés d'ammonium quaternaire (I) selon lequel, en présence d'au moins un inhibiteur de polymérisation :

- on fait réagir, dans une première étape (a) au moins un monomère (méth)acrylique (II) de formule $\text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{R}_3) - \text{C}(\text{O}) - \text{A} - \text{R}_4 - \text{N}(\text{R}_1)(\text{R}_2)$ (dans laquelle R₁, R₂, R₃, R₄ et A ont la signification mentionnée ci-dessus) avec 5 à 20 % en poids de la quantité nécessaire à la réaction d'agent quaternisant (III) de formule RX (avec R et X ayant la signification précitée), ou, à la place de RX, avec 5 à 20 % en poids d'une solution aqueuse de sels insaturés d'ammonium quaternaire (I) (donné par rapport au poids de monomères (méth)acryliques (II)), cette 25 solution comprenant 50 à 85 % en poids de sels d'ammoniums quaternaires (I),
- dans une deuxième étape (b), on ajoute en continu l'eau et l'agent quaternisant (III) jusqu'à l'obtention de la concentration souhaitée de sels insaturés d'ammoniums quaternaires dans l'eau.

30 Pendant les étapes (a) et (b), la température est maintenue entre 30 et 60°C. De plus, pendant les étapes (a) et (b) et en particulier à l'approche de la fin de la réaction, on maintient dans le milieu réactionnel un courant de gaz oxygéné tel que le rapport en volume (ou débit volumétrique) de gaz total à la sortie du réacteur sur le volume (ou 35 débit volumétrique) d'oxygène introduit à l'entrée de ce même réacteur est inférieur à 100.

- 2 -

I Le procédé selon la demande européenne 250 325 permet de préparer des solutions aqueuses de sels d'ammonium quaternaire insaturés (I) qui ont une stabilité à température ambiante supérieure à un an. Toutefois, on constate dans ces solutions la présence d'impuretés, en particulier de $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}_3) - \text{C}(0) - \text{A} - \text{R}$ (IV), $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}_3) - \text{C}(0) - \text{AH}$ (V) et de monomères (méth)acryliques (II). La teneur de ces impuretés est particulièrement élevée lorsque R_3 est un atome d'hydrogène et que A représente un atome d'oxygène : elle peut alors atteindre respectivement des valeurs de 3000 - 5000 ppm, 0.69 % et 1,3 % en poids pour les impuretés (IV), 10(V) et (II).

La demanderesse a découvert un procédé de préparation de solutions aqueuses de sels insaturés d'ammonium quaternaire (I) permettant de réduire considérablement la formation des impuretés lors de la réaction de quaternisation, ce procédé ayant également l'avantage de donner des solutions dont la stabilité à température ambiante excède un an.

Plus précisément, la présente invention a pour objet un procédé de préparation de solutions aqueuses de sels insaturés d'ammonium quaternaire (I) répondant à la formule suivante :



20 à partir d'au moins un monomère (méth)acrylique (II) de formule $\text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{R}_3) - \text{C}(0) - \text{A} - \text{R}_4 - \text{N}(\text{R}_1)(\text{R}_2)$ et d'au moins un agent quaternisant (III) de formule RX, dans lesquelles R, R₁, R₂, R₃, R₄, A et X ont la signification précitée, en présence d'au moins un inhibiteur de polymérisation, procédé caractérisé en ce que la réaction est effectuée à 25 une température comprise entre 10°C et 80°C, en ce que,

(a) dans une première étape, on introduit dans le réacteur la totalité ou une partie de l'agent quaternisant (III) nécessaire à la réaction, cet agent (II) étant à l'état liquide dans les conditions de la réaction,

30 (b) ensuite, on ajoute au moins un monomère (méth)acrylique (II), et (c) dès que 0 à 30 % de la stoechiométrie du ou des monomères (méth)acryliques ont été introduits dans le réacteur, on ajoute en continu et simultanément le reste d'agent quaternisant (III), le reste de monomères (méth)acryliques et l'eau jusqu'à l'obtention de la concentration souhaitée de sels insaturés d'ammonium quaternaire (I),

- 3 -

1 (d) et, dans le cas où l'agent quaternisant (III) est à l'état gazeux à la température de réaction, la réaction est effectuée en présence d'oxygène et on impose une pression de manière à ce que l'agent quaternisant soit à l'état liquide à la température de réaction, et, en fin de réaction, on diminue progressivement la pression jusqu'à la pression atmosphérique et simultanément on impose un rapport en débit volumétrique de gaz total à la sortie du réacteur sur le débit volumétrique d'oxygène introduit dans le réacteur inférieur à 100, et de préférence inférieur à 50.

10 De préférence, la température est maintenue entre 30 et 60°C pendant la réaction.

De préférence, pendant l'étape (c), le débit d'eau, des monomères (méth)acryliques (II) et éventuellement d'agent quaternisant (II) sont réglés de manière à maintenir dans le milieu réactionnel une solution saturée ou proche de la saturation en sels insaturés d'ammonium quaternaire (I).

De préférence, l'introduction du reste d'agent quaternisant (III), du reste de monomères (méth)acryliques (II) et d'eau dans l'étape (c) est effectuée dès que 10 à 20 % de la stoechiométrie du ou des monomères (méth)acryliques ont été introduits dans le réacteur conformément à l'étape (b).

Dans le cas où l'agent quaternisant est à l'état liquide à la température de réaction, la réaction peut être effectuée en présence d'oxygène sous pression réduite ou sous pression. De préférence, toutefois, dans ce cas précis on impose la pression atmosphérique et la réaction est éventuellement effectuée en présence d'oxygène.

Dès que la réaction est terminée, les traces d'agents quaternaires (III) volatils dissous dans le mélange réactionnel sont éliminés par un balayage du mélange sous pression réduite ou à pression atmosphérique à l'aide d'un gaz oxygéné tel que de l'air ou de l'oxygène pur.

Le procédé selon l'invention convient notamment à la préparation de solutions aqueuses comprenant des mélanges de sels insaturés d'ammonium quaternaire (I) (ci-après dénommées solutions de sels mixtes). Si les agents quaternisants (III) nécessaires à la préparation de ces solutions de sels mixtes sont pour les uns gazeux à la température de réaction, et pour les autres liquides à la température de réaction, il est

- 4 -

1 recommandé d'introduire en premier les agents quaternisants (III) liquides et ensuite seulement les agents quaternisants (III) gazeux. De préférence, on procède alors de la manière suivante :

- La réaction est effectuée en présence d'au moins un inhibiteur de polymérisation entre au moins un monomère (méth)acrylique (II) et au moins un agent quaternisant (III) et elle est caractérisée en ce que elle est effectuée à une température comprise entre 10°C et 80°C, et de préférence entre 30 et 60°C,
en ce que,

10(a₁) dans une première étape, on introduit dans le réacteur la totalité ou une partie des ou de l'agent quaternisant (III) liquide,

(b₁) ensuite, on ajoute au moins un monomère (méth)acrylique (II), et

(c₁) dès que 0 à 30 % de la stoechiométrie du ou des monomères (méth)acryliques ont été introduits dans le réacteur, on ajoute en continu et 15 simultanément le reste d'agent quaternisant (III) liquide à la température de réaction, la totalité ou une partie du reste de monomères (méth)acryliques (II) nécessaires à la réaction et la totalité ou une partie de l'eau nécessaire à la réaction, la quantité totale dudit agent quaternisant (III) liquide à la température de réaction représentant 0,1 % à 20 99, 9 % de la stoechiométrie par rapport aux dits monomères (méth)acryliques (II),

(d₁) et ensuite, on ajoute en continu et simultanément les ou l'agent quaternisant (III) gazeux à la température de réaction, le reste de monomères (méth)acryliques (II) et le reste d'eau jusqu'à l'obtention de la 25 concentration souhaitée de sels insaturés d'ammonium quaternaire (I), la somme des quantités d'agents quaternisants ajoutés dans les étapes (a₁),

(c₁) et (d₁) correspondant à une valeur égale ou supérieure à la stoechiométrie par rapport aux monomères (méth)acryliques (II), la réaction étant alors effectuée en présence d'oxygène à pression atmosphérique ou 30 à une pression supérieure, et en ce que, pendant la réaction, en fin de réaction, et pendant la mise à la pression atmosphérique on impose un rapport en débit volumétrique de gaz total à la sortie du réacteur sur le débit volumétrique d'oxygène introduit dans le réacteur inférieur à 100, et de préférence inférieur à 50.

35 L'étape (a₁) peut être effectuée sous pression ou sous une pression réduite. De préférence, elle est effectuée sous la pression atmosphérique.

- 5 -

1 Le procédé selon l'invention convient à la quaternisation des monomères (méth)acryliques (II) susceptibles de s'hydrolyser tels que l'acrylate de diméthylaminoéthyle, l'acrylate de diméthylaminopropyle, et les méthacrylates correspondants, ainsi qu'au diméthylaminopropyle acrylamide et au diméthylaminopropyle méthacrylamide.

Les agents quaternisants (III) convenant bien à la présente invention sont notamment les hydrocarbures halogénés. Parmi les agents quaternisants (III) liquides dans les conditions normales de température et de pression, on peut citer l'iodure de méthyle, le bromure d'éthyle, l'iodure d'éthyle, le chlorure de benzyle ; conviennent également les sulfate de diméthyle et le carbonate de diméthyle. Parmi les agents quaternisants (III) gazeux dans les conditions normales de température et de pression, on peut citer le chlorure de méthyle, le bromure de méthyle, le chlorure d'éthyle.

15 Parmi les inhibiteurs de polymérisation convenant au procédé selon l'invention, on peut citer le toluène -3,5 - diterbutyl - 4 - hydroxy, l'éther méthylique d'hydroquinone, la phénothiazine, l'hydroquinone, le catéchol et le terbutylcatéchol. De préférence, on utilise de 100 ppm à 5000 ppm d'inhibiteur de polymérisation par rapport au monomère (méth)acrylique (II).

Le procédé selon l'invention permet de préparer des solutions aqueuses de sels insaturés d'ammonium quaternaire (I) ayant des concentrations de l'ordre de 50 à 85 % en poids de sels (I) dans l'eau. De plus, ces solutions aqueuses contiennent des quantités très faibles d'impuretés qui n'excèdent pas 200 ppm en $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}_3) - \text{C}(=\text{O}) - \text{A} - \text{R}$, 0,4 % en poids de $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}_3) - \text{C}(=\text{O}) - \text{AH}$ et 0,5 % en poids de monomères (méth)acryliques (II) (avec R, R₃ et A ayant la signification donnée précédemment).

Les exemples qui vont suivre, donnés à titre indicatif, permettent de mieux comprendre l'invention. Dans ces exemples, les pourcentages sont exprimés en % en poids.

Exemple 1 (comparatif)

Préparation d'une solution aqueuse de chlorure d'acryloyloxyéthyl triméthyl ammonium à 80 %.

35 Dans un réacteur à double enveloppe, on charge sous agitation 515 g d'acrylate de diméthylaminoéthyle stabilisé à l'aide de 700 ppm d'éther méthylique d'hydroquinone.

- 6 -

1 Pendant toute la durée de la réaction, on injecte en continu dans le réacteur 0,2 Nl/h d'air et on maintient :

- la température à 47°C
- la pression atmosphérique

5 - le débit de sortie des événements inférieur à 0,7 Nl/h (soit un rapport des débits volumétriques des événements sur l'oxygène introduit dans le réacteur inférieur à 17,5).

Dans la première étape, on injecte dans le réacteur 18 g de chlorure de méthyle (CH_3Cl) avec un débit de 30 g/h (soit 11 % de la quantité totale de CH_3Cl nécessaire à la réaction), puis dans une seconde étape, on injecte simultanément et en continu le chlorure de méthyle et l'eau dans un rapport pondéral eau/ CH_3Cl compris entre 0,9 et 1,0 (d'où un rapport molaire eau/ CH_3Cl compris entre 2,5 et 2,8).

A l'approche de la fin de la réaction, le débit de chlorure de méthyle 15 est progressivement réduit à 10 g/h et le débit de sortie des événements est maintenu inférieur à 1 Nl/h (d'où un rapport des débits volumétriques des événements sur l'oxygène à l'entrée du réacteur inférieur à 25).

L'opération est arrêtée après 8 heures de réaction.

Dans cette opération, on a utilisé 174 g d'eau et 196 g de chlorure de méthyle et on récupère 865 g de chlorure d'acryloyloxyéthyl triméthyl ammonium à 80 % dans l'eau.

Le produit final est ensuite soumis à une injection d'air avec un débit de 7 Nl/h pendant 1/2 heure à chaud puis pendant 1/2 heure à température ambiante.

25 Le produit final obtenu a les caractéristiques suivantes :

eau : 20,4 %

acide acrylique : 0,69 %

acrylate de diméthylaminoéthyle : 1,3 %

chlorure de méthyle : 15 ppm

30 polymère : néant

stabilité au stockage : supérieur à 1 an.

Exemple 2

Préparation d'une solution aqueuse de chlorure d'acryloyloxyéthyl triméthyl ammonium à 80 %.

35 Dans un réacteur à double enveloppe, on charge sous agitation 78 g de chlorure de méthyle liquide. On porte la température à 47°C, et la pression du système s'équilibre à 9,6 bars absolus.

- 7 -

1 Dans la première étape, on injecte dans le réacteur 33 g d'acrylate de diméthylaminoéthyle stabilisé à l'aide de 700 ppm d'éther méthylique d'hydroquinone sur une durée de 20 minutes (soit 16 % de la quantité totale d'acrylate nécessaire à la réaction).

5 Dans une seconde étape on injecte simultanément et en continu le complément de l'acrylate et l'eau dans un rapport pondéral eau:acrylate de l'ordre de 0,4 sur une période de 2 heures.

Tout au long de la réaction la température est maintenue à 47°C et la pression dans le réacteur chute jusqu'à 3,2 bars absolus en fin d'injection des réactifs.

On injecte ensuite dans le réacteur en continu 0,5 NL/h d'air et sur une période de 1 heure on ramène progressivement la pression du réacteur à la pression atmosphérique tout en conservant un débit de sortie des événements inférieur à 1,5 Nl/h (d'où un rapport des débits volumétriques 15 des événements sur l'oxygène introduit inférieur à 15).

Dans cette opération, on a utilisé 71 g d'eau et 205 g d'acrylate de diméthylaminoéthyle et on récupère 343 g de chlorure d'acryloyloxyéthyl triméthyl ammonium à 80 % dans l'eau.

Le produit final est ensuite soumis à une injection d'air avec un débit 20 de 7 Nl/h pendant 1/2 heure à chaud puis pendant 1/2 heure à température ambiante.

Le produit final obtenu a les caractéristiques suivantes :

eau : 20,3 %

acide acrylique : 0,23 %

25 acrylate de diméthylaminoéthyle : 0,15 %

chlorure de méthyle : 10 ppm

polymère : néant

stabilité au stockage : supérieur à 1 an.

Exemple 3 comparatif

30 Préparation d'une solution aqueuse de chlorure d'acryloyloxyéthyl benzyl diméthyl ammonium à 80 %.

Dans un réacteur à double enveloppe, on charge sous agitation 429 g d'acrylate de diméthylaminoéthyle stabilisé à l'aide de 700 ppm d'éther d'hydroquinone.

35 Pendant toute la durée de la réaction, soit au total 4 heures, on maintient la température à 50°C et un débit d'air continu de 0,2 Nl/h. On introduit dans le réacteur le chlorure de benzyle à un débit de 80 g/h pen-

- 8 -

1 dant 45 minutes soit 15,8 % de la quantité totale de chlorure nécessaire à la réaction. Puis on introduit simultanément et en continu le complément de chlorure de benzyle et l'eau à des débits respectifs de 110 g/h et 65 g/h.

5 Dans cette opération, on a utilisé 202 g d'eau et 380 g de chlorure de benzyle et on récupère 1010 g de chlorure d'acryloyloxyéthyl benzyl diméthyl ammonium à 80 % dans l'eau.

Le produit final obtenu a les caractéristiques suivantes :

eau : 20,1 %

10 acide acrylique : 0,50 %

acrylate de diméthylaminoéthyle : 0,60 %

acrylate de benzyle : 2200 ppm

polymère : néant

stabilité au stockage : supérieur à 1 an.

15 Exemple 4

Préparation d'une solution aqueuse de chlorure d'acryloyloxyéthyl benzyl diméthyl ammonium à 80 %.

Dans un réacteur à double enveloppe, on charge sous agitation 380 g de chlorure de benzyle.

20 Pendant toute la durée de la réaction, soit au total 4 heures, on maintient la température à 50°C et un débit d'air continu de 0,2 Nl/h. On introduit dans le réacteur l'acrylate de diméthylaminoéthyle (stabilisé à l'aide de 700 ppm d'éther méthylique d'hydroquinone) à un débit de 100 g/h pendant 45 minutes soit 17,5 % de la quantité totale d'acrylate nécessaire à la réaction. Puis on introduit simultanément et en continu le complément d'acrylate de diméthylaminoéthyle et l'eau à des débits respectifs de 120 g/h et 65 g/h.

25 Dans cette opération, on a utilisé 202 g d'eau et 429 g d'acrylate de diméthylaminoéthyle et on récupère 1010 g de chlorure d'acryloyloxyéthyl benzyl diméthyl ammonium à 80 % dans l'eau.

30 Le produit final obtenu a les caractéristiques suivantes :

eau : 20,1 %

acide acrylique : 0,25 %

acrylate de diméthylaminoéthyle : 0,21 %

35 acrylate de benzyle : 200 ppm

polymère : néant

stabilité au stockage : supérieur à 1 an.

- 9 -

1 Exemple 5

Préparation d'une solution aqueuse d'un mélange de chlorure d'acryloyloxyéthyl benzyl diméthyl ammonium et de chlorure d'acryloyloxyéthyl triméthyl ammonium à 80 %.

5 Dans un réacteur à double enveloppe, on charge sous agitation 360 g de chlorure de benzyle.

Pendant toute la durée de la réaction, soit au total 5 heures, on maintient la température à 50°C et un débit d'air continu de 0,2 Nl/h.

On introduit dans le réacteur l'acrylate de diméthylaminoéthyle (stabilisé à l'aide de 700 ppm d'éther méthylique d'hydroquinone) à un débit de 100 g/h pendant 45 minutes soit 17,5 % de la quantité totale d'acrylate nécessaire à la réaction. Puis on introduit simultanément et en continu le complément d'acrylate de diméthylaminoéthyle et l'eau à des débits respectifs de 120 g/h et 60 g/h.

15 Après 3,5 heures de réaction on injecte dans le réacteur du chlorure de méthyle avec un débit de 15 g/h pendant 1,5 heure tout en maintenant le débit de sortie des événements inférieur à 1 Nl/h (d'où un rapport des débits volumétriques des événements sur l'oxygène introduit inférieur à 25).

Dans cette opération on a utilisé au total 200 g d'eau, 429 g d'acrylate de diméthylaminoéthyle et 22,5 g de chlorure de méthyle. On récupère 997 g de solution aqueuse d'un mélange de 2 sels d'ammonium quaternaire à 80 % dans l'eau.

Le produit final est ensuite soumis à une injection d'air avec un débit de 7 Nl/h pendant 1/2 heure à chaud et 1/2 heure à température ambiante.

25 Le produit final obtenu a les caractéristiques suivantes :

eau : 20,2 %

acide acrylique : 0,29 %

acrylate de diméthylaminoéthyle : 0,28 %

acrylate de benzyle : 150 ppm

30 chlorure de benzyle : 10 ppm

chlorure de méthyle : 10 ppm

polymère : néant

stabilité au stockage : supérieur à 1 an.

- 10 -

1

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de solutions aqueuses de sels insaturés d'ammonium quaternaire répondant à la formule (I) suivante :



5 dans laquelle :

- A est un atome d'oxygène ou un groupe NH,

- R₃ est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

- R₄ est un radical alkyle, linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone,

10 - R₁, R₂ et R, différents ou identiques, sont un radical alkyle ou un radical aryle,

- X est choisi parmi Cl, Br, I, CH₃ - CO₃ ou CH₃ - SO₄, à partir d'au moins un monomère (méth)acrylique (II) de formule H₂C = C(R₃) - C(O) - A - R₄ - N(R₁)(R₂) et d'au moins un agent quaternisant (III) de formule RX, dans lesquelles R, R₁, R₂, R₃, R₄, A et X ont la signification précitée, en présence d'au moins un inhibiteur de polymérisation, procédé caractérisé en ce que la réaction est effectuée à une température comprise entre 10°C et 80°C, en ce que,

20 (a) dans une première étape, on introduit dans le réacteur la totalité ou une partie de l'agent quaternisant (III) nécessaire à la réaction, cet agent (II) étant à l'état liquide dans les conditions de la réaction,

(b) ensuite, on ajoute au moins un monomère (méth)acrylique (II), et

25 (c) dès que 0 à 30 % de la stoechiométrie du ou des monomères (méth)acryliques ont été introduits dans le réacteur, on ajoute en continu et simultanément le reste d'agent quaternisant (III), le reste de monomères (méth)acryliques et l'eau jusqu'à l'obtention de la concentration souhaitée de sels insaturés d'ammonium quaternaire (I),

30 (d) et, dans le cas où l'agent quaternisant (III) est à l'état gazeux à la température de réaction, la réaction est effectuée en présence d'oxygène et on impose une pression de manière à ce que l'agent quaternisant soit à l'état liquide, et, en fin de réaction, on diminue progressivement la pression jusqu'à la pression atmosphérique et simultanément on impose un rapport en débit volumétrique de

- 11 -

- 1 gaz total à la sortie du réacteur sur le débit volumétrique d'oxygène introduit dans le réacteur inférieur à 100.
2. Procédé selon la revendication, caractérisé en ce que, dans le cas (d) on impose un rapport en débit volumétrique de gaz total à la sortie du réacteur sur le débit volumétrique d'oxygène introduit dans le réacteur inférieur à 50.
- 5 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la température est maintenue entre 30 et 60°C pendant la réaction.
- 10 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'introduction du reste d'agent quaternisant (III), du reste de monomères (méth)acryliques (II) et d'eau dans l'étape (c) est effectuée dès que 10 à 20 % de la stoechiométrie du ou des monomères (méth)acryliques ont été introduits conformément à l'étape (b).
- 15 5. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la réaction est effectuée à une température comprise entre 10 et 80°C, et de préférence entre 30 et 60°C, en ce que :
 - (a₁) dans une première étape, on introduit dans le réacteur la totalité ou une partie des ou de l'agent quaternisant (III) liquide,
 - (b₁) ensuite, on ajoute au moins un monomère (méth)acrylique (II), et
 - 20 (c₁) dès que 0 à 30 % de la stoechiométrie du ou des monomères (méth)acryliques ont été introduits dans le réacteur, on ajoute en continu et simultanément le reste d'agent quaternisant (III) liquide à la température de réaction, la totalité ou une partie du reste de monomères (méth)acryliques (II) nécessaires à la réaction et la totalité ou une partie de l'eau nécessaire à la réaction, la quantité totale dudit agent quaternisant (III) liquide à la température de réaction représentant 0,1 % à 99,9 % de la stoechiométrie par rapport aux dits monomères (méth)acryliques (II),
 - (d₁) et ensuite, on ajoute en continu et simultanément les ou l'agent quaternisant (III) gazeux à la température de réaction, le reste de monomères (méth)acryliques (II) et le reste d'eau jusqu'à l'obtention de la concentration souhaitée de sels insaturés d'ammonium quaternaire (I), la somme des quantités d'agents quaternisants ajoutés dans les étapes (a₁), (c₁) et (d₁) correspondant à une valeur égale ou supérieure à la stoechiométrie par rapport aux monomères (méth)acryliques (II), la réaction étant alors effectuée en présence d'oxygène, à la pression atmosphérique ou sous une pression supérieure

- 12 -

1 re, et en ce que, pendant la réaction, en fin de réaction et pendant
la mise à la pression atmosphérique, on impose un rapport en débit vo-
lumétrique de gaz total à la sortie du réacteur sur le débit volumé-
trique d'oxygène introduit dans le réacteur inférieur à 100, et de
5 préférence inférieur à 50.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/FR 89/00036

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int. Cl. ⁴ C 07 C 93/193; C 07 C 103/70

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ⁷

Classification System ⁸	Classification Symbols
Int. Cl. ⁴	C 07 C 93/00; C 07 C 103/00

Documentation Searched other than Minimum Documentation
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT*

Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	EP, A, 0250325 (SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES) 23 December 1987, see the whole document cited in the application	1

* Special categories of cited documents: ¹⁰

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"G" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATE

Date of the Actual Completion of the International Search

30 May 1989 (30.05.89)

Date of Mailing of this International Search Report

28 June 1989 (28.06.89)

International Searching Authority

European Patent Office

Signature of Authorized Officer

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

FR 8900036
SA 26688

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 12/06/89
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0250325	23-12-87	US-A- 4745214 JP-A- 63005064	17-05-88 11-01-88

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N° PCT/FR 89/00036

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous)¹

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

CIB⁴ : C 07 C 93/193; C 07 C 103/70

II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ

Documentation minimale consultée⁵

Système de classification	Symboles de classification
CIB ⁴	C 07 C 93/00; C 07 C 103/00

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté⁶

III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS¹⁰

Catégorie ⁸	Identification des documents cités, ¹¹ avec indication, si nécessaire, des passages pertinents ¹²	N° des revendications visées ¹³
A	EP, A, 0250325 (SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES) 23 December 1987, voir le document en entier cité dans la demande -----	1

* Catégories spéciales de documents cités:¹¹

- « A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- « E » document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- « L » document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- « O » document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- « P » document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

« T » document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

« X » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive

« Y » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.

« & » document qui fait partie de la même famille de brevets

IV. CERTIFICATION

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

30 mai 1989

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28.06.89

Administration chargée de la recherche internationale
OFFICE EUROPÉEN DES BREVETS

Signature du fonctionnaire autorisé

P.C.G. VAN DER PUTTE

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE N°.**

FR 8900036
SA 26688

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 12/06/89

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A- 0250325	23-12-87	US-A- 4745214 JP-A- 63005064	17-05-88 11-01-88